(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/009564 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 263/06, 317/34, 498/04, C11D 1/66, 1/83, 3/28
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007766
- (22) Internationales Anmeldedatum:

17. Juli 2003 (17.07.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

67056 Ludwigshafen (DE).

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 32 780.7 18. Juli 2002 (18.07.2002)

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NÖRENBERG, Ralf [DE/DE]; Turnierstrasse 45, 55218 Ingelheim (DE). FERNANDEZ GONZALEZ, Monica [ES/DE]; Steubenstr. 14, 69121 Heidelberg (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstr. 6, 67112 Mutterstadt (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICH-MANN HUHN; Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CO-SURFACTANTS BASED ON ALDEHYDES

- (54) Bezeichnung: CO-TENSIDE AUF BASIS VON ALDEHYDEN
- (57) Abstract: The invention relates to cyclic co-surfactants produced by means of a condensation reaction of C_3 - C_6 -aldehydes with multivalent alcohols, amines, thioles or carboxylic acids. Said co-surfactants correspond to formulae I or II, as cited in the description, and are suitable for use in domestic detergents, domestic cleaning products, body cleaning products and body care products.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft cyclische Co-Tenside, die durch Kondensationsreaktion von C₃-C₆-Aldehyden mit mehrwertigen Alkoholen, Aminen, Thiolen oder Carbonsäuren entstehen und die Formeln I oder II wie in der Beschreibung angegeben aufweisen. Die Co-Tenside eignen sich für den Einsatz in Haushaltswaschmitteln, Haushaltsreinigern, Körperreinigungsmitteln und Körperpflegemitteln.

VO 2004/(





Co-Tenside auf Basis von Aldehyden

5

20

25

30

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen, die mindestens eine weitere Funktion aus der Gruppe der Hydroxyl-, Diol-, Amino- und Carboxylfunktionen aufweisen.

Tenside sind sogenannte amphiphile Moleküle, die in ihrer Molekülstruktur einen hydrophoben und einen hydrophilen Anteil aufweisen. Durch diese Eigenschaft können Tenside Grenzflächenfilme und sogenannte Micellen ausbilden. Dabei handelt es sich um Aggregate aus Tensiden, die sich in wässrigen Lösungen bilden und unterschiedliche Gestalt (Kugeln, Stäbchen, Scheiben) annehmen können. Micellen bilden sich oberhalb einer bestimmten Konzentration, der sogenannten kritischen Micell-Bildungskonzentration (KMK). Weiterhin besitzen amphiphile Moleküle die Eigenschaft, Grenzflächenfilme zwischen hydrophoben und hydrophilen Phasen auszubilden und so beispielsweise emulgierend oder schäumend zu wirken.

Co-Tenside haben ebenfalls amphiphile Eigenschaften, die jedoch nicht ausreichen, um alleine Micellen und Grenzflächenfilme bilden zu können. Sie werden jedoch zwischen den Tensiden eingelagert und bewirken eine Steigerung der Packungsdichte der Amphiphilen (Tenside und Co-Tenside) in den von diesen geformten Gebilden wie Micellen oder Grenzflächen. Dadurch erniedrigt sich neben der Micellbildungskonzentration und der Oberflächenspannung auch die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Tensidlösung und unpolaren Substanzen wie beispielsweise Ölen, so dass die Aufnahmekapazität des Tensidsystems für diese Stoffe bis hin zur Bildung von Mikroemulsionen steigt. Es resultieren ein höheres Solubilisier- und Emulgiervermögen, eine höhere Reinigungskapazität sowie eine erhöhte Stabilität der Emulsionen und Schäume. Bei Einsatz von Co-Tensiden können Micellen bereits bei deutlich niedrigerer Tensid-Konzentration ausgebildet werden.

Weitere Effekte, die durch den Einsatz der Co-Tenside und die dadurch verstärkte Aggregationstendenz der Amphiphile hervorgerufen werden, sind bekannt. Dies ist zum einen die Aggregationstransformation von sphärischen zu anisometrischen micellaren

35

10

20

25



Assoziaten. Diese Strukturänderung der Micellen hat Auswirkungen auf die Rheologie der die Micellen enthaltenen Lösungen, insbesondere in verdünnten Lösungen. Gleichzeitig tritt im Phasendiagramm eine Verschiebung vorliegender flüssigkristalliner Strukturen zu niedrigeren Konzentrationen auf, wodurch eine bevorzugte Bildung von Gelphasen mit hoher Packungsdichte zu beobachten ist. Als Folge davon treten bereits bei Konzentrationen von deutlich < 10 Gew.-% lamellare Micellstrukturen auf, die sonst erst bei wesentlich höheren Konzentrationen beobachtet werden. Ein weiteres interessantes Phänomen ist das Ausbilden, neben den bekannten flüssigkristallinen Gelphasen, von neuen Überstrukturen, die interessante anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Von besonderem Interesse sind hierbei vesikuläre Phasen sowie sogenannte L₃-Phasen, die schwammartig ausgebildet sind und mikroemulsionsähnliche Eigenschaften aufweisen. Sie können in verdünnten Konzentrationsbereichen zur Einstellung der Viskosität genutzt werden.

Aus dem Stand der Technik sind eine Anzahl von Verbindungen bzw. Verbindungsklassen bekannt, die als Co-Tenside geeignet sind.

C₅-C₁₀-Alkohole zeigen vorteilhafte Eigenschaften, kommen jedoch häufig wegen ihres charakteristischen Geruchs nicht zum Einsatz.

Niedrig ethoxilierte Alkohole wie beispielsweise niedrig ethoxilierte Laurylalkoholethoxilate, Diethylenglykolmonohexylether oder Propylenglykolbutylether können in einigen Tensidsystemen zu verbesserter Emulgierleistung oder Schaumstabilität führen, weisen aber für Tensidformulierungen mit hohem Aniontensidgehalt eine zu geringe Polarität der Kopfgruppe auf.

Fettsäureethanolamine werden beispielsweise zur Einstellung der Viskosität in Shampoos eingesetzt. Sie stehen jedoch im Verdacht, Nitrosamine auszubilden.

- G. J. Smith beschreibt in Seifen, Ölen, Fette, Wachse, 105 (1979, Seiten 319 ff und 345 ff) den Einsatz von Alkylaminoxiden als Co-Tensid in verschiedenen Anwendungen. Auch sie stehen im Verdacht Nitrosamine zu enthalten. Durch eine ausgefüllte, aufwendige Herstellungstechnologie kann das weitgehend vermieden werden.
- Analog den Aminoxiden können auch andere zwitterinonische Tenside, wie z. B. Sulfooder Carboxylammonio-betaine als Co-Tensid verwendet werden. Bei diesen Produkten ist die Ausbildung von Gelphasen sehr schwach ausgeprägt. Statt dessen haben sie aber den

25

Anwendungsvorteil, dass die Hautreizwirkung von entsprechenden Tensidmischungen abgesenkt wird.

Die WO 98/00418 offenbart Alkylencarbonate und deren Einsatz als Co-Tenside.

Bei den bis jetzt bekannten Anwendungen schwankt das eingesetzte Verhältnis von Co-Tensiden zu Tensiden je nach Anwendung von ca. 1:20 bis 1:2. In einigen Fällen, wie z. B. Alkylaminoxiden, kann das Co-Tensid auch höher konzentriert sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, als Co-Tenside geeignete Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen, insbesondere eine bessere Kosteneffizienz zeigen sowie umweltverträglich und frei von Risiken für den Menschen sind.

15 Diese Aufgabe wird gelöst durch cyclische Aldehydderivate der allgemeinen Formeln

in denen die Symbole X, Y, Z und R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

R¹ ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte C₃-C₂₉-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte C₃-C₂₉-Alkenylgruppe, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der Alkyl- oder Alkenylkette durch -O-, -NR¹⁴, -C(O)NR¹⁵- oder -S- ersetzt sein können und -O-O- und -S-S-ausgeschlossen sind;

R² ist Wasserstoff oder -CH₃;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe von Substituenten bestehend aus: H; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können;

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 bis 4 Substituenten aus der Gruppe -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc 0 = 0$$

aufweisen können; oder

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe von Substituenten bestehend aus: H; -CN; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können;

20

25

15

5

10

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 bis 4 Substituenten ausder Gruppe -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; OR²²; oder 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcup_{0} = 0$$

aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;



R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁴ ist eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

R¹⁵ ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

5 R¹⁶, R¹⁷ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-. C₄-Alkylgruppe;

 R^{18} ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_6 -Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen - $(CH_2$ - CH_2O - $)_p$;

R¹⁹, R²⁰ haben unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹⁶, R¹⁷;

10 R²¹ ist eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder -C₆H₅;

 R^{22} ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_{10} -Alkylgruppen, Acylgruppen - $C(O)R^{23}$ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen - $(CH_2-CH_2O)_q$, Propylenoxigruppen - $(CH(CH_3)-CH_2O)_r$, Butylenoxigruppen - $(C_4H_9O)_s$, und Alkylenoxigruppen enthaltend mindestens zwei der vorstehend genannten Gruppen in

Form von Block- oder statistischen Copolymeren und enthaltend insgesamt maximal 15 Alkylenoxieinheiten;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O, S, oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N:

20 R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

q ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich =O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich =O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

30

Die Verbindungen der Formeln I und II eignen sich hervorragend für den Einsatz als Co-Tenside in den üblichen, dem Fachmann bekannten Wasch- und Reinigungsformulierungen.

Die Herstellung der Verbindungen nach den Formeln I und II erfolgt durch Kondensation von Aldehyden mit polyfunktionellen Verbindungen, deren funktionelle Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe der Hydroxyl-, Thiol-, Carboxyl- und primären und

10

15

30



sekundären Aminofunktionen. Es müssen mindestens zwei funktionelle Gruppen, die gleich oder verschieden sein können, in der polyfunktionellen Verbindung vorliegen.

Bei den einzusetzenden Aldehyden handelt es sich um lineare oder verzweigte aliphatische C₄-C₃₀-Aldehyde, vorzugsweise C₆-C₁₈-Aldehyde. Diese Aldehyde weisen einen mittleren Verzweigungsgrad von 0 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,6, auf. Der Verzweigungsgrad ist dabei definiert als (Anzahl Methylgruppen pro Molekül) -1. Da der mit der Carbonylfunktion verbundene aliphatische Kettenrest des Aldehyds dem Rest R¹ in den Formeln I und II entspricht, weist auch dieser letztgenannte Rest einen entsprechenden Verzweigungsgrad auf. Die Alkylkette kann weitere Substituenten aufweisen, die die Eignung des Moleküls als Co-Tensid erhöhen, diese aber zumindest nicht negativ beeinflussen. Derartige Substituenten sind dem Fachmann bekannt. Vorzugsweise sind an der Alkylkette keine weiteren Substituenten vorhanden. Beispiele für einsetzbare Aldehyde umfassen Butanal, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, Undecanal, Dodecanal, Tridecanal, Tetradecanal und Hexadecanal. Von allen vorstehend genannten Aldehyden können sowohl die unverzweigte n-Form als auch verzweigte Isomere eingesetzt werden. Generell werden Isomerengemische der eingesetzten Aldehyde verwendet, die den gewünschten mittleren Verzweigungsgrad aufweisen.

Es ist auch möglich, Gemische von Aldehyden unterschiedlicher C-Zahl einzusetzen und die entstehenden Produktgemische als Co-Tenside zu verwenden. Diese Ausführungsform ist erfindungsgemäss bevorzugt. Besonders bevorzugt ist dabei der Einsatz eines Gemischs aus C₁₂-/C₁₄-Aldehyden

Weiterhin ist der Einsatz sogenannter Guerbet-Aldehyde und ihrer ungesättigten Analoga erfindungsgemäss bevorzugt. Es handelt sich hierbei um Aldehyde mit einer Verzweigung in 2-Position. Beispiele umfassen 2-Ethylhexanal, 2-Ethylhex-2-enal, 2-Propylhexanal, 2-Propylheptanal, 2-Propylhept-2-enal, 2-Butyloctanal, 2-Butyloct-2-enal, 2-Pentylnonanal und 2-Pentylnon-2-enal. Gesättigte Aldehyde sind bevorzugt.

Bei den mit dem Aldehyd umzusetzenden polyfunktionellen Edukten handelt es sich um die nachfolgend aufgeführten Substanzen.

Polyole:

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Polyole mit mindestens zwei Hydroxylfunktionen, vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylfunktionen, insbesondere 2 bis 4 Hydroxylfunktionen. Es können neben den Hydroxylfunktionen weitere funktionelle



Guppen vorhanden sein, die ausgewählt sind aus der Gruppe -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc 0 = 0$$

Beispiele für geeignete Polyole umfassen Glycerin, Weinsäure, Weinsäurediethylester, Trimethylolpropan, Fructose, Cyclohexandiol, Saccharose, Tetrahydroxybutan.

Alkanolamine:

10

15

20

25

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Alkanolamine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Hydroxylfunktion. Es können maximal 4 weitere Hydroxyl- oder Aminofunktionen vorhanden sein, vorzugsweise weist das Alkanolamin genau eine Aminofunktion auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -SH; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

Beispiele für geeignete Alkanolamine umfassen Trimethylolmethylamin, Diethanolamin, Propanolamin, Dipropanolamin, Aminozucker, Aminosäuren wie beispielsweise Sarkosin, Serin und Threonin.

Thiole:

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Thiole mit einer Thiolfunktion und einer Hydroxylfunktion. Es können vier weitere Hydroxyl- oder Thiolfunktionen vorhanden sein. Vorzugsweise weist das Thiol genau eine SH-Funktion auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹, R²⁰; -OSO₃-; -SO₃-; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

=:

Beispiele für geeignete Thiole sind Mercaptoethanol, Mercapto-Milchsäure, Mercapto-Glykolsäure, Thiosalicylsäure, Mercaptobernsteinsäure, 3-Mercapto-1,2-propandiol, Cystein, N-Acetylcystein, 3-Mercaptopropionsäure, Penicillamin, Dithiothreitol.

5 Hydroxycarbonsäuren:

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Hydroxycarbonsäuren mit einer Hydroxyl- und einer Carboxylfunktion. Es können vier weitere Hydroxyl- oder Carboxylfunktionen vorhanden sein. Vorzugsweise weist das Molekül genau eine Carboxylfunktion auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc$$
0 = 0

Beispiele für geeignete Hydroxycarbonsäuren umfassen Milchsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Weinsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure und Salicylsäure.

Diamine:

Es können lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Diamine mit 2 bis 6 primären oder sekundären Aminofunktionen eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen die Diamine 2 bis 4 primäre oder sekundäre Aminofunktionen auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -OH; -SH; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc 0 = 0$$

25

30

20

10

Beispiele für geeignete Diamine umfassen Propylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, N-Aminopropylethylendiamin (N₃-Amin) und N,N'-bis(Aminopropyl)-ethylendiamin (N₄Amin), Hydroxyethylethylendiamin.

Aminothiole:

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Aminothiole mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Thiolfunktion. Vorzugsweise

weist das eingesetzte Aminothiol genau eine primäre oder sekundäre Aminofunktion und genau eine Thiolfunktion auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -OH; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

Beispiele umfassen Cystein und Tyrosin und Mercaptopropylamin.

10 Aminosäuren:

5

15

25

30

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Aminosäuren mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Carboxylfunktion. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Aminosäuren eine primäre oder sekundäre Aminofunktion. Beispiele umfassen Iminodiessigsäure HN(CH₂CO₂H)₂ und Ethylendiamintriessigsäure, sowie die Aminosäuren Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutamin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin, Valin, und N-Phosphonomethylglycin.

20 Dithiole:

Es eignen sich lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Dithiole mit mindestens zwei Thiolfunktionen. Vorzugsweise weist das Dithiol genau zwei Thiolfunktionen auf. Es können weitere Substituenten vorhanden sein aus der Gruppe: -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc$$
0 = 0

Die Alkylenoxi-Substituenten, die in den erfindungsgemäss eingesetzten Co-Tensiden der Formeln I und II vorhanden sein können (siehe beispielsweise Definintion von R²²), können reine Ethylenoxi-, Propylenoxi- oder Butylenoxi-Substituenten sein. Im Fall von Butylenoxi-Substituenten kann es sich um solche handeln, die von 1-Buten, 2-Buten oder Isobuten abgeleitet sind. Bevorzugt innerhalb der Gruppe der Butylenoxi-Substituenten ist

10

20

die von 1-Buten abgeleitete Gruppe -(CH₂CH(C₂H₅)-O). Diese Substituenten können aber auch aus Mischungen aus Ethylenoxi-, Propylenoxi- oder Butylenoxi-Einheiten bestehen, beispielsweise als statistisches Oligo-/Polymer oder als Block-Copolymer. Vorzugsweise sind die genannten Alkylenoxi-Substituenten reine Ethylenoxi-Gruppen oder endgruppenverschlossene Ethylenoxi-Gruppen.

Liegt eine Einzelverbindung vor, die Alkylenoxi-Substituenten enthält, so enthält diese eine ganzzahlige Menge an Alkylenoxi-Einheiten, in den in der Beschreibung angegebenen Mengen. Liegen Gemische von verschiedenen Verbindungen mit Alkylenoxi-Substituenten vor, so handelt es sich dabei häufig um Gemische, in denen die Menge der Alkylenoxi-Substituenten im Schnitt nicht mehr ganzzahlig ist.

-C₆H₅ bezeichnet eine Phenylgruppe.

Bevorzugte Moleküle der allgemeinen Formeln I und II sind diejenigen, in denen eines oder mehrere der Symbole X, Y und Z, einer oder mehrere der Substituenten R¹ bis R¹³ sowie eines oder mehrere der Symbole I, m und n die folgende Bedeutung haben:

 R^1 ist eine lineare oder verzeigte C_5 - C_{17} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{17} -Alkenylgruppe, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der Alkylkette durch O oder NR^{14} ersetzt sein können und -O-O- ausgeschlossen ist;

R2 ist -H;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;

$$\bigcup_{0} = 0$$

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

30

aufweisen können; oder eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O; R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;

$$\bigcirc$$
0 = 0

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

10

15

aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁴ ist eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

R¹⁶, R¹⁷ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

R¹⁸ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆-Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_p;

20 R²² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄-Alkylgruppen, Acylgruppen -C(O)R²³ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_q, Propylenoxigruppen -(CH(CH₃)-CH₂O-)_r und Butylenoxigruppen -(C₄H₉O-)_s sowie gemischten Alkylenoxigruppen;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

25 X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N;

R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

1, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

30 q ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich = O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich = O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

5

Dabei ist es bevorzugt, wenn sämtliche Substituenten R¹ bis R¹³ und Symbole X, Y und Z sowie l, m, und n die oben genannte Bedeutung aufweisen.

10

Mehr bevorzugt sind weiterhin die Verbindungen der Formeln I und II, in denen eines oder mehrere der Symbole X, Y, Z und l, m, und n sowie einer oder mehrere der Substituenten R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

 R^1 ist eine lineare oder verzweigte C_5 - C_{17} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_5 - C_{17} -Alkenylgruppe;

15 R^2 ist -H;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; und

20

25

aufweisen können; oder

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵ R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
-H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette
1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe-OH; NR¹⁶R¹⁷; oder 1 Substituent aus der Gruppe
bestehend aus -C(O)OH; und

30 a

aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;



 R^{16} , R^{17} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

R²² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄-Alkylgruppen, Acylgruppen -(C(O)R²³ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_q,

Propylenoxigruppen -(CH(CH₃)-CH₂O-)_r und Butylenoxigruppen -(CH₂-CH(C₂H₅)-O)_s sowie gemischten Alkylenoxigruppen;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N;

10 R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

q ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich =O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich =O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

Dabei ist es bevorzugt, wenn sämtliche Substituenten R¹ bis R¹³ und der Symbole X, Y und Z sowie l, m, und n die oben genannte Bedeutung aufweisen.

Noch mehr bevorzugt sind weiterhin die Verbindungen der Formeln I und II, in denen eines oder mehrere der Symbole X, Y, Z und l, m, und n sowie einer oder mehrere der Substituenten R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

 R^1 ist eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{21} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{21} -Alkenylgruppe;

 R^2 ist -H;

25

- R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
 -H; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2
 Substituenten aus der Gruppe -OH; -NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituenten des Typs C(O)OH aufweisen können; oder
 - eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;
- R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:
 -H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette

1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; NR¹⁶R¹⁷; oder 1 Substituenten des Typs -C(O)OH; aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

5 R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁶, R¹⁷ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

R²² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄-Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_a;

10 X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O, S, oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N:

R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

q ist eine ganze Zahl von 3 bis 8;

15 und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich = O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich = O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

Dabei ist es bevorzugt, wenn sämtliche Substituenten R^1 bis R^{13} und der Symbole X, Y und Z sowie l, m, und n die oben genannte Bedeutung aufweisen.

Insbesondere bevorzugt sind die folgenden Verbindungen:

25

2-(1-Ethyl-pentyl)-[1,3]dioxolan-4-on

$$HO \longrightarrow O$$

3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyldihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol

5

7a-Hydroxymethyl-3,5-dinonyl-dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol

(3)

2-(1-Ethyl-pentyl)-4,4-di(hydroxymethyl)oxazolidin

(4)

(5)

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-nonyl-oxazolidin

sowie

5

10

15

2-(1-Propyl-hexyl)4,4-di(hydroxymethyl)-oxazolidin (6);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(dodecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (7);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(tetradecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (8);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(undecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (9);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(tridecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (10);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-dodecyl-oxazolidin (11);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-tetradecyl-oxazolidin (12);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-undecyl-oxazolidin (13);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-tridecyl-oxazolidin (14);

2-(1-Propylhexyl)-[1,3]-dioxolan-4-on (15).

2-(1-Propylhexenyl)-[1,3]dioxolan-4-on

(16)

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(1-propylhexenyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol

(17)

10

5

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-(1-propylhexenyl)-oxazolidin

(18)

Gemische aus (9) und (10), Gemische aus (13) und (14), Gemische aus (7) und (8) und Gemische aus (11) und (12) sind ebenfalls Gegenstand der meistbevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

10

15

20

25

35



Ebenfalls Gegenstand der meistbevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Addukte der Verbindungen (1) mit (18) bis 3 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten sowie Gemische davon. Unter dem Begriff "Gemische" werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verstanden sowohl Gemische von Addukten einer Verbindung (1) bis (18) mit unterschiedlichen Mengen an angelagerten Ethylenoxid-Einheiten als auch Gemische von Ethylenoxid-Addukten verschiedener Verbindungen (1) bis (18).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II sowie der davon abgeleiteten, bevorzugten Verbindungen wie oben spezifiziert als Co-Tensid.

Die erfindungsgemäß als Co-Tenside verwendeten Verbindungen der Formeln I und II werden durch übliche, dem Fachmann bekannte Kondensationsreaktionen hergestellt. Der Aldehyd und die damit umzusetzende Substanz oder das Substanzgemisch, die/das aus den oben genannten Substanzgruppen ausgewählt ist, werden, gegebenenfalls in Anwesenheit einer geeigneten Säure, miteinander umgesetzt, in einem geeigneten Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Chloroform oder Methylenchlorid. Als Säuren eignen sich die üblichen, dem Fachmann bekannten Lewis- und Brönsted-Säuren, die in gasförmiger, flüssiger oder fester Form eingesetzt werden können. Beispiele umfassen HCl, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure-Pyridinium-Salz und saure Ionenaustauscher, beispielsweise Amberlyst®15 und Serdolit Red. Alternativ kann zu dem vorgelegten Aldehyd, der in einem Lösungsmittel gelöst sein kann, das damit umzusetzende Edukt zugefügt werden. Dies ist insbesondere im Fall Hydroxycarbonsäuren vorteilhaft, die als wässrige Lösung zu dem Reaktionsgemisch gegeben werden können. Vorzugsweise wird das bei der Kondensation entstehende Wasser durch Destillation abgetrennt. Bevorzugt wird ohne Lösungsmittel gearbeitet. Wird ein Lösungsmittel verwendet, kann das Wasser durch azeotrope Destillation zum Beispiel mit einem Wasserauskreiser abgetrennt werden.

Die erfindungsgemäße, als Co-Tenside zu verwendenden Substanzen der Formeln I und II eigenen sich zum Einsatz in industriellen, institutionellen oder Haushaltswaschmitteln und -reinigern sowie im sogenannten Body-Care-Sektor, also Körperreinigungs- und -pflegemitteln.

Weitere Anwendungen sind:

Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.



- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.

5

- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- Lederentfettungsmittel.

10

- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisiermittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.

15

- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.

Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.

- Lebensmittelindustrie.
- - Fermentation.
 - Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.

25

20

- Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- 30 Kühl- und Schmiermittel.

Die Waschmittel liegen in fester, flüssiger, gelförmiger oder pastenförmiger Form vor. Zu den in fester Form vorliegenden Materialien gehören Pulver und Kompaktate, beispielsweise Granulate und Formkörper wie Tabletten.

35

Die Waschmittel enthalten 0,1 bis 40 Gew-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew-%, ganz besonders 1 bis 20 Gew-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens

einer Substanz der Formeln I und/oder II. Weitere Bestandteile sind nachfolgend aufgeführt.

Waschmittelformulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 beispielhaft beschrieben.

10

15

5

Waschmittel im Sinne dieser Erfindung dienen in der Regel zum Waschen von mehr oder weniger flexiblen Materialien, vorzugsweise solchen, die natürliche, synthetische oder halbsynthetische Fasermaterialien enthalten oder daraus bestehen und die demzufolge in der Regel zumindest teilweise einen textilen Charakter aufweisen. Die faserhaltigen oder aus Fasern bestehenden Materialien können prinzipiell in jeder im Gebrauch oder der Herstellung und Verarbeitung vorkommenden Form vorliegen. Beispielsweise können Fasern ungeordnet in Form von Flocke oder Haufwerk, geordnet in Form von Fäden, Garnen, Zwirnen, oder in Form von Flächengebilden wie Vliesen, Lodenstoffen oder Filz, Geweben, Gewirken in allen denkbaren Bindungsarten vorliegen.

20

Es kann sich um Rohfasern oder um Fasern in beliebigen Verarbeitungsstadien handeln und es können natürliche Eiweiß- oder Zellulosefasern wie Wolle, Seide, Baumwolle, Sisal, Hanf, Kokosfasern oder Synthesefasern wie beispielsweise Polyester-, Polyamid- oder Polyacrylnitrilfasern sein.

25

- Waschmittel enthaltend die erfindungsgemässen Co-Tenside können auch zur Reinigung von faserhaltigen Materialien, wie z. B. rückenbeschichteten Teppichen mit geschnittenem oder ungeschnittenem Flor dienen.
- Die Zusammensetzungen der Waschmittel werden vorzugsweise den verschiedenen Zwecken angepasst, wie es dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig ist. Hierzu können den Waschmitteln alle zweckentsprechenden aus dem Stand der Technik bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden.
- In Waschmitteln können neben den erfindungsgemäßen Co-Tensiden beispielsweise vorliegen:

- Builder und Cobuilder, wie Polyphosphate, Zeolithe, Polycarboxylate, Phosphonate oder Komplexbildner
- ionische Tenside, wie Alkoholsulfate/-ethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, α-Olefinsulfonate
 nate und andere Alkoholsulfate/-ethersulfate
 - nichtionische Tenside, Alkoholalkoxylate wie Alkylaminalkoxylate, Alkylpolyglucoside
 - optische Aufheller

- Farbübertragungsinhibitoren, wie Polyvinylpyrrolidon der Molmassen 8.000 bis 70.000, Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1:10 bis 2:1 und Molmassen von 8.000 bis 70.000 sowie Poly-4-vinylpyridin-N-oxide mit Molmassen von 8.000 bis 70.000.

15

- Stellmittel, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat
- Soil Release-Mittel
- 20 Inkrustationsinhibitoren
 - Bleichsysteme, enthaltend Bleichmittel, wie Perborat, Percarbonat und Bleichaktivatoren, wie Tetraacetylethylendiamin sowie Bleichstabilisatoren
- 25 Parfum/-öle
 - Schaumdämpfer, wie Silikonöle
 - Enzyme, wie Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Proteasen

30

- Alkalispender, wie lösliche Alkalisilikate, z. B. Pentanatriummethasilikat, Nariumcarbonat.
- In flüssigen Waschmitteln können beispielsweise zusätzlich Lösungsmittel, wie Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propylenglycol, Butylglycol usw. eingesetzt werden.

35

In tablettenförmigen Waschmitteln können zusätzlich Tablettierhilfsmittel, wie Polyethylenglycole mit Molmassen von mehr als 1000 g/mol, Polymerdispersionen sowie

Tablettensprengmittel, wie Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, wie Zitronensäure und Natriumbicarbonat eingesetzt werden. Eine detailliertere Aufführung möglicher Inhaltsstoffe wird nachfolgend gegeben.

5

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die erfindungsgemäß eingesetzten Co-Tenside mit anderen Co-Tensiden oder mit amphoteren Tensiden, wie z. B. Alkylaminoxiden, oder Betainen zu kombinieren.

10

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 6 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen

Strukturen

20

wobei B^1 ein C_6 - bis C_{22} -Alkyl, B^2 Wasserstoff oder C_l - bis C_4 -Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B^1 für C_{l0} - bis C_{18} -Alkyl, B^2 für CH_3 und D für einen C_5 - oder C_6 -Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C_{l0} - bis C_{18} -Carbonsäuren.

25 V

Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel

$$R^{1}$$
-CO-NH- (CH₂)_y-O- (A¹O)_x- R^{2}

30 in der

- R¹ einen C₅- bis C₂₁-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,
- R² eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet,
- Al für C₂- bis C₄-Alkylen steht,
- 35 y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

10

15

20

25

30

35



x einen Wert von 1 bis 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₃-C₄H₉ mit Dodecansäuremethylester oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel H₂N-(CH₂-CH₂-O)₄-C₂H₅ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C₈- bis C₁₈-Fettsäuremethylestern.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

Die zusätzlichen nichtionischen Tenside ("Niotenside") liegen in den Waschmitteln enthaltend die erfindungsgemäss verwendetenen Co-Tenside vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, vor allem 0,5 bis 20 Gew.-%, vor.

Man kann zusätzlich einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid

enthalten. Die alkoxylierten C₈- bis C₂₂-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxidund Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

5

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C_8 - bis C_{24} -, vorzugsweise C_{10} - bis C_{18} -Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von gesättigten und/oder ungesättigten C_8 - bis C_{24} -Carbonsäuren.

10

Weitere geeignete anionische Tenside sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate ("LAS"), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

15

-disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw.
-disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren,
Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus
natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate,
Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren,

Weiterhin eignen sich als anionische Tenside noch C8- bis C24-Olefinsulfonate und

20

Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkyl-

sarkosinate.

25

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

30

35

Die anionischen Tenside liegen in den Waschmitteln enthaltend die erfindungsgemässen Co-Tenside vorzugsweise in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 bis 30 Gew.-%, vor allem 1 bis 25 Gew.%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-% vor. Werden C9-bis C20-linear-Alkyl-benzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-%, zum Einsatz.

10

15

30



Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher Aniontenside einsetzen. Es können anionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten.

Ferner können Tensidgemische enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside mit kationischen Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C₈-bis C₁₆-Dialkyldimethylammoniumsalzen, Dialkoxydimethyl-ammoniumsalzen oder Imidazoliniumsalzen mit langkettigem Alkylrest; und/oder mit amphoteren Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie z. B. C₆-C₁₈-Alkylbetainen oder C₆-C₁₅-Alkylsulfobetainen oder Alkylamidobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden kombiniert werden.

Ferner können kationische Tenside eingesetzt werden, wie sie in der WO 99/19435 beschrieben sind.

In der Regel werden Gemische enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co20 Tenside mit Buildern (Sequestrierungsmitteln) wie z. B. Polyphosphaten, Polycarboxilaten,
Phosphonaten, Komplexbildnern, z. B. Methylglycindiessigsäure und deren Salze,
Nitrilotriessigsäure und deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze sowie
gegebenenfalls mit Co-Buildern kombiniert.

Einzelne zur Kombination mit Gemischen enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside gut geeignete Buildersubstanzen seien im Folgenden aufgezählt:

Geeignete anorganische Builder sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in der US-A-4604224.

35 Als Builder geeignete kristalline Silicate sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate,
z. B. δ-Na₂Si₂O₅ oder β-Na₂Si₂O₅. Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-,
Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und

25

35

Mg-Silicate.Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat sind ebenfalls verwendbar.

Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate bzw. - Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

10 Übliche, als anorganische Builder eingesetzte Phosphate sind Alkaliorthophosphate, und/oder -Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphosphat. Die genannten Builder-Komponenten können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Ferner ist es in vielen Fällen zweckmäßig den Waschmitteln enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside Co-Builder zuzufügen. Beispiele fürgeeignete Substanzen sind im Folgenden aufgelistet:

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside zusätzlich zu den anorganischen Buildern 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-salzen.

Als organische Cobuilder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

Phosphonsäuren wie z. B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylen-30 phosphonsäure), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure);

 C_4 -bis C_{20} -Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C_2 - bis C_{16} -Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

25

30

35



 C_4 - bis C_{20} -Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, ß-Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

Als organische Cobuilder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

- 15 Co- und Terpolymere ungesättigter C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere aus der unten angegebenen Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%, aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% einpolymerisiert sein können.
- Als ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C_2 - bis C_{22} -Olefine, Vinylalkylether mit C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C_1 - bis C_8 -Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C_2 - bis C_6 -Olefine, Vinylalkylether mit C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

15

20



Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C_l - bis C_8 -Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C_l - bis C_8 -Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

Als organische Cobuilder eignen sich auch Homopolymere der monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure, insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure,

Copolymere von Dicarbonsäuren, wie z. B. Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C₁-C₃-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C₂-C₈-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Cobuilder.

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. sauer oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit,

10

20

25

30

35

Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu $M_w = 5000$ wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1 - bis C_{22} -Alkohole.(vgl. US-A-5756456)

Als organische Cobuilder geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 und EP-A-656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Als organische Cobuilder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 und EP-A-581452.

Als organische Cobuilder verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C₄- bis C₂₅-Mono- oder - Dicarbonsäuren und/oder C₄- bis C₂₅-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C₆- bis C₂₂-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C₆- bis C₂₂-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als organische Cobuilder eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylen-phosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z. B. Agaricinsäure, Poly-α-hydroxyacrylsäure, N-Acylethylendiamintriacetate wie Lauroylethylendiamintriacetat und Alkylamide der Ethylendiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

Weitere geeignete (Co)builder sind in WO 99/19435 beschrieben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern, den anionischen Tensiden und/oder den nichtionischen Tensiden, 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

Häufig ist es auch zweckmäßig, den Waschmitteln enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, wie z. B. Perborat, Percarbonat und gegebenenfalls Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin, + Bleichstabilisatoren sowie gegebenenfalls Bleichkatalysatoren zuzusetzen.

In diesen Fällen enthalten die Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z. B. Diperoxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoperoxophthalsäure oder terephthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z. B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat; Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z. B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren.

Als Bleichaktivatoren eignen sich:

20

25

35

5

10

15

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkaiimetallsalze, z. B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonal oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'Tetraacetylmethylendiamin und ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,NDiacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- oder Urazole, z. B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
 - O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
 - N,N'-Diacylsulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyisulfurylamid;
 - acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam;



- Anthranilderivate wie z. B. 2-Methylanthranil oder 2-Phenylanthranil;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Oximester und Bisoximester wie z. B. O-Acetylacetonoxim oder Bisisopropyliminocarbonat;
- 5 Carbonsäureanhydride, z. B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
 - Enolester wie z. B. Isopropenylacetat;
 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
 - Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
 - ammoniumsubstituierte Nitrile wie z. B. N-Methylmorpholinium-acetonitrilmethylsulfat;
 - Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- 15 α-Acyloxypolyacylmalonamide, z. B. α-Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
 - Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin; `
 - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position;
- 20 kationische Nitrile, wie in DE-A-101 48 577 beschrieben.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven Mangankomplexen in Mengen bis zu 0,1 Gew.-%, eingearbeitet. Weitere geeignete Bleichkatalysatoren sind in WO 99/19435 beschrieben.

Weitere einsetzbare Bleichsysteme auf Basis von Arylimidoperalkansäuren sind in EP-A-0 325 288 und EP-A-0 490 409 beschrieben.

30

25

Bleichstabilisator

Dabei handelt es sich um Additive, die Schwermetallspuren absorbieren, binden oder komplexieren können. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Zusätze mit bleichstabilisierender Wirkung sind polyanionische Verbindungen wie Polyphosphate, Polycarboxylate, Polyhydroxypolycarboxylate, lösliche Silikate als vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere als neutrale Na- oder Mg-Salze, die relativ schwache Bleichstabilisatoren sind. Starke erfindungsgemäß verwendbare Bleichstabilisatoren sind beispielsweise Komplexbildner, wie Ethylendiamintetraacetat (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA), β-Alanindiessigsäure (ADA), Ethylendiamin-N,N'-diesuccinat (EDDS) und Phosphonate wie Ethylendiamintetramethylenphosphonat, Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure in Form der Säuren oder als teilweise oder vollständig neutralisierte Alkalimetallsalze. Vorzugsweise werden die Komplexbildner in Form ihrer Na-Salze eingesetzt.

15

20

25

30

10

5

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich, siehe z. B. US 4,033,718.

en V ur in G

Für eine Reihe von Anwendungsfällen ist es zweckmäßig, wenn die Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside Enzyme enthalten. Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen werden vorzugsweise mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase. Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym. Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann das Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

35

Die Bestandteile von Waschmitteln sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die obigen und die weiter unten folgenden Listen geeigneter Bestandteile geben nur einen exemplarischen Ausschnitt der bekannten geeigneten Bestandteile wieder.

35

Die Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside können neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

Bekannte Dispergiermittel, wie Naphthalinsulfonsäurekondensate oder Polycarboxilate, 5 Schmutztragemittel, Soil release Agentien, wie Polyetherester, Inkrustationsinhibitoren, pH-regulierende Verbindungen wie Alkalien bzw. Alkalispender (NaOH, KOH, Pentanatriummetasilikat, Natriumcarbonat) oder Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure) Puffersysteme, wie Acetat oder Phosphatpuffer, Ionenaustauscher, Parfüm, Farbstoffe, Vergrauungsinhibitoren, optische (fluoreszierende) 10 Aufheller, Farbübertragungsinhibitoren wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Biozide, wie Isothiazolinone oder 2-Bromo-2-nitro-1,3-propandiol, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilisatoren, wie Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurzkettige Fettsäuren, Harnstoff, Alkohole oder Phosphorsäurealkyl/-arylester, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, z. B. Siliconöle, Haut-15 Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, wie z. B. solche die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen wie Dichlorisocyanurat oder die Iod enthalten, Verdickungsmittel und Stell- und Konfektionierungsmittel.

20 Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere

Geeignete Soil-Release-Polymere und/oder Vergrauungsinhibitoren für Waschmittel sind beispielsweise:

Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglycol und/oder Propylenglycol und aromatischen Dicarbonsäuren oder aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren;

Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei-und/oder mehrwertigen Alkoholen und Dicarbonsäure.

30 Derartige Polyester sind bekannt, beispielsweise aus US-A 3,557,039, GB-A 1 154 730, EP-A-185 427, EP-A-241 984, EP-A-241 985, EP-A- 272 033 und US-A 5,142,020.

Weitere geeignete Soil-Release-Polymere sind amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl-und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide (vgl. US-A 4,746,456, US-A 4,846,995, DE-A-37 11 299, US-A 4,904,408, US-A 4,846,994 und US-A 4,849,126) oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylcellulose oder Carboxymethylcellulose.



Farbübertragungsinhibitoren

Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B- 22 32 353, DE-A-28 14 287, DE-A-28 14 329 und DE-A-43 16 023.

Geeignete Polyvinylpyridinbetaine sind z. B. in Tai, Formulating Detergents and Personal Care Products, AOCS Press, 2000, Seite 113 beschrieben.

Neben der Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln für die Textilwäsche im Haushalt sind die erfindungsgemäß verwendbaren Waschmittelzusammensetzungen auch im Bereich der gewerblichen Textilwäsche und der gewerblichen Reinigung einsetzbar. In der Regel wird in diesem Einsatzbereich Peressigsäure als Bleichmittel eingesetzt, die als wäßrige Lösung der Waschflotte zugesetzt wird.

Verwendung in Textilwaschmitteln

Ein typisches erfindungsgemäss einzusetzendes pulver- oder granulatförmiges Vollwaschmittel kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

20

5

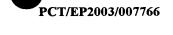
10

15

- 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, mindestens eines anionischen und/oder nichtionischen Tensids, einschließlich der erfindungsgemässen Co-Tenside,
- 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines anorganischen Builders,
- 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 8 Gew.-%, mindestens eines organischen Cobuilders,
 - 2 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, eines anorganischen Bleichmittels,
 - 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Bleichaktivators, gegebenenfalls in Abmischung mit weiteren Bleichaktivatoren,
- 30 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis höchstens 0,5 Gew.-%, eines Bleichkatalysators,
 - 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 2,5%, eines polymeren Farbübertragungsinhibitors,
 - 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Protease,
 - 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, Lipase,
 - 0 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,0% Gew.-% eines Soil-Release-Polymers,

35

ad 100% übliche Hilfs- und Begleitstoffe und Wasser.



Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Builder sind Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Zeolith A und P sowie amorphe und kristalline Na-Silikate sowie Schichtsilikate.

5 Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte organische Cobuilder sind Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Acrylsäure/Maleinsäure/Vinylester- Terpolymere und Citronensäure.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anorganische Bleichmittel sind Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte anionische Tenside sind lineare und leicht verzweigte Alkylbenzolsulfonate (LAS), Fettalkoholsulfate/ethersulfate und Seifen.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Protease, Lipase, Amylase und Cellulase. Von den handelsüblichen Enzymen werden dem Waschmittel in der Regel Mengen von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B Savinase, Desazym und Esperase. Eine geeignete Lipasen ist z. B. Lipolase. Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym.

20

25

35

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere sind Pfropfpolymere von Vinylacetat auf Polyethylenoxid der Molmasse 2.500-8.000 im Gewichtsverhältnis 1,2:1 bis 3,0:1, Polyethylen-terephthalate/Oxyethylenterephthalate der Molmasse 3.000 bis 25.000 aus Polyethylenoxiden der Molmasse 750 bis 5.000 mit Terephthalsäure und Ethylenoxid und einem Molverhältnis von Polyethylenterephthalat zu Polyoxyethylenterephthalat von 8:1 bis 1:1 sowie Blockpolykondensate gemäß DE-A-44 03 866.

Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Farbübertragungsinhibitoren sind lösliche NVP-30 Homopolymere und/oder Vinylpyrrolidon- und Vinylimidazol-Copolymere mit Molmassen über 5.000.

Die Waschmittel liegen häufig in fester, pulverförmiger Form vor, und enthalten dann in der Regel zusätzlich übliche Stellmittel, die ihnen eine gute Rieselfähigkeit, Dosierbarkeit und Löslichkeit verleihen und die das Zusammenbacken und Stauben verhüten, wie Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat.

Pulver- oder granulatförmige Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmittel enthalten. Vorzugsweise sind diese Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis 8 Gew.-% an Stellmitteln.

5

10

Waschmittel enthaltend die erfindungsgemäss einzusetzenden Co-Tenside können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1.200, insbesondere 500 bis 950g/l, besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Kompakt- oder Ultra-Kompaktwaschmittel sowie Extrudate weisen ein Schüttgewicht > 600 g/1 auf. Diese gewinnen immer mehr an Bedeutung.

Sofern sie in flüssiger Form eingesetzt werden sollen, können sie als wässrige Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vorliegen. In flüssigen Waschmitteln können zusätzlich Lösungsmittel wie Ethanol, i-Propanol, 1,2-Propylenglykol, oder Butylglykol verwendet werden.

Bei gelförmigen Waschmitteln können zusätzlich Verdicker, wie z. B. Polysaccharide und/oder schwach vernetzte Polycarboxylate (beispielsweise Carbopol® der Fa. Goodrich) eingesetzt werden.

20

25

30

35

15

Bei tablettenförmigen Waschmitteln werden zusätzlich Tablettierhilfsmittel wie z. B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol, Polymerdispersionen, und Tablettensprengmittel wie Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Citronensäure + Natriumbicarbonat, um nur einige zu nennen, benötigt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Gemische bei der Herstellung von Waschmitteln.

Unter dem Begriff "Reiniger" werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung generell Formulierungen verstanden, die zum Reinigen von harten Oberflächen dienen. Sie liegen flüssig, als Gel, Paste oder auch fest vor. Zu den in fester Form gehörenden Materialien gehören Pulver und Kompaktate, wie beispielsweise Granulate und Formkörper, etwa Tabletten. Beispiele umfassen Handgeschirrspülmittel, maschinelle Geschirrreiniger, Metallentfetter, Glasreiniger, Fußbodenreiniger, Allzweckreiniger, Hochdruckreiniger, alkalische Reiniger, saure Reiniger, Spritzentfetter, Molkereireiniger, Polster-, Plastik-, und Badreiniger. Sie enthalten 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25

Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung mindestens einer Substanz der Formeln I und/oder II. Weitere Bestandteile sind nachfolgend aufgeführt.

- ionische Tenside, wie z. B. Alkoholsulfat/-ethersulfaten, Alkylbenzolsulfonate, α-Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
- nichtionische Tenside, wie z. B. Alkoholalkoxilate, Alkylaminalkoxilate, Alkylamidethoxilate, Alkylpolyglucoside, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
- amphotere Tenside, wie z. B. Alkylaminoxide, Betaine, wie oben unter 10 "Waschmittel" beschrieben.
 - Builder wie z. B. Polyphosphate, Polycarboxilate, Phosphonate, Komplexbildner, z. B. Methylglycindiessigsäure und deren Salze, Nitrilotriessigsäure und deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
- Dispergiermittel, wie z. B. Naphthalinsulfonsäurekondensate, Polycarboxilate, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
 - pH-regulierende Verbindungen wie z. B. Alkalien (NaOH, KOH, Pentanatriummetasilikat) oder Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure)
- 20 Enzyme, wie z. B. Lipasen, Amylasen, Proteasen
 - Parfüm
 - Farbstoffe
 - Biozide, wie z. B. Isothiazolinone, 2-Bromo-2-nitro-1,3-propandiol, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
- 25 Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, wie z. B. Perborat, Percarbonat etc., plus Bleichaktivatoren, wie z. B. Tetraacetylethylendiamin, plus Bleichstabilisatoren, wie oben unter "Waschmittel" beschrieben.
 - Solubilisatoren, wie z. B. Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurzkettige Fettsäuren, Phosphorsäurealkyl/-arylester
- Lösemittel, wie z. B. kurzkettige Alkyloligoglykole wie Butylglykol, Butyldiglykol,
 Propylenglykolmonomethylether, Alkohole wie Ethanol, i-Propanol, aromatische
 Lösemittel wie Toluol, Xylol, N-Alkylpyrrolidone, Alkylencarbonate

Die Bestandteile von Reinigern für harte Oberflächen sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die obige Liste stellt nur einen exemplarischen Ausschnitt der Bestandteile dar.

10

15

20

30

Die Reiniger für harte Oberflächen sind gewöhnlich, aber nicht ausschließlich, wässrig und liegen in der Form von Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vor.

Sollten sie in fester, pulverförmiger Form vorliegen, können zusätzlich Stellmittel wie z. B. Natriumsulfat, Magnesiumsulfat etc. eingesetzt werden.

Bei tablettenförmigen Reinigern werden zusätzlich Tablettierhilfsmittel wie z. B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol, Polymerdispersionen etc., und Tablettensprengmittel wie z. B. Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren, z. B. Citronensäure plus Natriumbicarbonat, um nur einige zu nennen, benötigt.

Produkte aus dem Body-Care-Sektor sind beispielsweise Shampoos, Dusch- und Badegels, Dusch- und Badelotionen, Lippenstifte und kosmetische Formulierungen mit Pflege- und/oder Konditioniereigenschaften wie Stylingprodukte. Beispiele sind Haarschäume, Haargele, Haarspräys oder Nachbehandlungsmittel wie Haarwasser, Lotionen, Kurspülungen, Kurpackungen, Spitzenfluids, Hair-Repair-Mittel, "Hot Oil Treatments", Shampoos, Flüssigseifen, Pflegecremes, Haarfestiger, Haarfärbemittel und Dauerwellmittel. Bei Einsatz in Body-Care-Produkten weisen die Substanzen nach den Formeln I und II den Vorteil auf, dass die physiologische Reizwirkung der Tensidmischungen abgemildert wird und die Schleimhäute geschützt werden:

Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

25 Beispiel 1

3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol
0,55 mol Ethylhexanal, 0,25 mol Tris(hydroxymethyl)-aminomethan und 0,25 g Amberlyst
15 werden bei Raumtemperatur vermischt. Das Reaktionsgemisch wird bei 500 mbar auf
100°C erwärmt. Das entstehende Wasser destilliert innerhalb von 3 Stunden ab.
Anschließend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert. Der Reaktionsaustrag kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Beispiel 2

3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol

Die Umsetzung wurde in einer Destillationsapparatur durchgeführt. 256 g (2,0 mol) 2-Ethylhexanal wurden mit 121 g (1,0 mol) Tris-hydroxymethylaminomethan bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Anschließend erhitzte man bei 500 mbar Druck auf 100°C. Nach einer Stunde bei 500 mbar/100°C erniedrigte man den Druck auf 250 mbar bis kein Destillat mehr überging. Das aufgefangene Destillat war 2-phasig. Die Ethylhexanal enthaltende Phase wurde in die Reaktionsmischung zurückgegeben und erneut 1 h bei 500 bar und 100°C gerührt. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

5

10

20

30

Beispiel 3

2-(1-Ethyl-pentyl)4,4-di(hydroxymethyl)-oxazolidin

1,5 mol 2-Ethylhexanal, 1,5 mol Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan und 1,5 g Amberlyst 15 wurden bei Zimmertemperatur mit 300 ml Toluol vermischt. Der Ansatz wird drei Stunden am Wasserabscheider gekocht, bis kein neues Wasser mehr aufgefangen wird. Anschließend wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

15 Beispiel 4

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(dodecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol /7a-Hydroxymethyl-3,5-di(tetradecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol

0,85 mol C13/C15-Aldehyd-Gemisch, 0,39 mol Tris(hydroxymethyl)aminomethan und 0,4 g Amberlyst 15 werden bei Raumtemperatur vermischt. Das Reaktionsgemsich wird bei 500 mbar auf 100 °C erwärmt. Das entstehende Wasser destilliert innerhalb von 3 Stunden ab. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert. Der Reaktionsaustrag kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Beispiel 5

25 4,4-Di(hydroxymethyl)-2-dodecyl-oxazolidin /4,4-Di(hydroxymethyl)-2-tetradecyl-oxazolidin

1,5 mol C13/C15-Aldehyd-Gemisch 1,5 mol Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan und 1,5 g Amberlyst®15 wurden bei Zimmertemperatur mit 300 ml Toluol vermischt. Der Ansatz wird drei Stunden am Wasserabscheider gekocht, bis kein neues Wasser mehr aufgefangen wird. Anschließend wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum evaporiert. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Beispiel 6

35 2-(1-Ethylpentyl)-[1,3]-dioxolan-4-on

0,50 mol (64,1 g) 2-Ethylhexanal und 0,3 g Amberlyst®15 wurden zu 150 ml Chloroform bei Raumtemperatur zugegeben. Der Wasserauskreiser wurde mit 50 ml Chloroform

befüllt und die Reaktionsmischung auf Rückfluss (93°C) geheizt. 0,50 mol (50,0 g) Milchsäure (90% wässrige Lösung) wurde langsam zugetropft und bei Rückfluss gerührt bis 19 ml H₂O abgetrennt wurde. Schließlich wurde das Amberlyst®15 abfiltriert und das Produkt durch Destillation gereinigt.

5

10

15

Beispiel 7

Handgeschirrspülmittel

Eine Modellformulierung enthaltend 30 Gew.-% Lutensit® ALBN50 (BASF AG, Alkylbenzolsulfat, 50%ig), 10 Gew.-% Lutensol® AO7 (BASF AG, C13/15, Alkoholethoxylat, 7Ethylenoxid, 100%ig), 3 Gew.-% 3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol wird mit verschiedenen Mengen Lutensol® A3N (BASF AG, C12,14-Alkoholethoxylat, 3EO, 100%ig BASF AG) versetzt. Die entstehenden Mischungen werden mit einem Uhbelohde-Viskosimeter, Spindel 3, Scherrate 3 s-1 untersucht. In Parallelexperimenten wurde eine entsprechende Tensidmischung, in der das Umsetzungsprodukt gegen Mazox®LDA (Laurylaminoxid, 100%ig, Herkunft BASF Corporation) und gegen Wasser ausgetauscht wurde, untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst. Die Viskositätserhöhung ist bei dem erfindungsgemäßen Produkt am ausgeprägtesten.

20

25

30

0	1	2	4	6	8	% Lutensol® A3N
892	2900	6760	30000	172000		3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxy-
						methyl-dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol
1210	905	970	1820	2890	7010	Wasser
2040	2500	2910	5760	12700	19200	Mazox LDA Oxide w.S.

Beispiel 8

Handgeschirrspülmittel

Schaumstabilisierung mit 3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol

Eine Modellformulierung enthaltend 30 Gew.-% Lutensit® ALBN50 (Alkylbenzolsulfat, 50%ig), 10 Gew.-% Lutensol® AO7 (C13/15, Alkoholethoxylat, 7Ethylenoxid, 100%ig), 3 Gew.-% 3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydro- oxazolo[3,4-c]oxazol und 3 Gew.-% Lutensol A3N (C12,14-Alkoholethoxylat, 3EO, 100%ig) wird auf 2 Gew.-% Tensid verdünnt. In einem Becherglas (5 1 Volumen, auf 2 1 gefüllt) wird diese Tensidlösung durch Rühren zum Schäumen versetzt. Wenn sich ein stabiler Zustand

eingestellt hat, wird so lange frisches Olivenöl zugetropft, bis der Schaum verschwunden ist. Die dafür notwendige Menge Öl ist ein Maß für die Stabilität des Schaums. Parallelexperimenten wurde eine entsprechende Tensidmischung, in der das Umsetzungsprodukt gegen Mazox®LDA (Laurylaminoxid, 100%ig) und gegen Wasser ausgetauscht wurde, untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

Zusatz	Verbrauch Olivenöl
3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyl-dihydrooxazolo[3,4-	37 ml
c]oxazol + 3 EO	
Mazox®LDA	28 ml
Wasser	27 ml

10

5

15

20

25

10

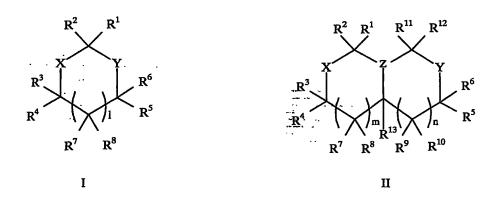
15

20

25

Patentansprüche

1. Cyclisches Aldehydderivat der allgemeinen Formeln



in denen die Symbole X, Y, Z und R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

R¹ ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte C₃-C₂₉-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte, substituierte oder unsubstituierte C₃-C₂₉-Alkenylgruppe, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der Alkyl- oder Alkenylkette durch -O-, -NR¹⁴, -C(O)NR¹⁵- oder -S- ersetzt sein können und -O-O- und -S-S-ausgeschlossen sind; R² ist Wasserstoff oder -CH₃;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe von Substituenten bestehend aus: H; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können;

$$\downarrow 0$$
 $= 0$

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 bis 4 Substituenten aus der Gruppe -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

aufweisen können; oder

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe von Substituenten bestehend aus: H; -CN; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können;

$$\bigcirc$$
0 = 0

10

15

20

25

30

5

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 bis 4 Substituenten aus der Gruppe -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 bis 2 Substituenten aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc$$
0 = 0

aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁴ ist eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

 R^{15} ist Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

 R^{16} , R^{17} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

R¹⁸ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆-Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_p;

R¹⁹, R²⁰ haben unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹⁶, R¹⁷;

R²¹ ist eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder -C₆H₅;

R²² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₀-Alkylgruppen, Acylgruppen -C(O)R²³ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_q, Propylenoxigruppen -(CH(CH₃)-CH₂O-)_r, Butylenoxigruppen -(C₄H₉O-)_s,

10

15

20

25

30

und Alkylenoxigruppen enthaltend mindestens zwei der vorstehend genannten Gruppen in Form von Block- oder statistischen Copolymeren und enthaltend insgesamt maximal 15 Alkylenoxieinheiten;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O, S, oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N;

 R^{24} ist Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

I, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

q ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich = O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich = O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

2. Verbindung nach Anspruch 1, in der eines, mehrere oder alle der Symbole X, Y und Z, einer, mehrere oder alle der Substituenten R¹ bis R¹³ sowie eines oder mehrere der Symbole 1, m und n die folgende Bedeutung haben:

 R^1 ist eine lineare oder verzeigte C_5 - C_{17} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_3 - C_{17} -Alkenylgruppe, wobei ein oder mehrere Kohlenstoffatome in der Alkylkette durch O oder NR^{14} ersetzt sein können und -O-O- ausgeschlossen ist; R^2 ist -H;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸;

$$\bigcirc$$
0 \bigcirc 0

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

aufweisen können; oder

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸:

$$\bigcirc$$
 \bigcirc \bigcirc \bigcirc

und C₁-C₅-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

15

20

25

30

10

5

aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁴ ist eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

 R^{16} , R^{17} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

R¹⁸ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₆-Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen -(CH₂-CH₂O-)_p;

 R^{22} ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Acylgruppen - $C(O)R^{23}$ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen - $(CH_2-CH_2O)_q$, Propylenoxigruppen - $(CH(CH_3)-CH_2O)_r$ und Butylenoxigruppen - $(C_4H_9O)_s$ sowie gemischten Alkylenoxigruppen;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

10

20

25

30

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N;

R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 15;

q ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich =O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich =O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, in der eines, mehrere oder alle der Symbole
 X, Y, Z und l, m, und n sowie einer, mehrere oder alle der Substituenten R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

 R^1 ist, eine lineare oder verzweigte C_5 - C_{17} -Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C_5 - C_{17} -Alkenylgruppe;

R² ist -H;

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; und

aufweisen können; oder

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; NR¹⁶R¹⁷; oder 1 Substituent aus der Gruppe bestehend aus -C(O)OH; und

10

15

30

e

$$\bigcirc$$
0 = 0

aufweisen können:

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²:

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

R¹⁶, R¹⁷ sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppe;

R²² ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄-Alkylgruppen, Acylgruppen -- C(O)R²³ und der Gruppe bestehend aus Ethylenoxigruppen -- (CH₂-

CH₂O-)₀, Propylenoxigruppen -(CH(CH₃)-CH₂O-)_r und Butylenoxigruppen

-(CH₂CH(C₂H₅-O-)s- sowie gemischten Alkylenoxigruppen;

R²³ ist eine C₁-C₁₈-Alkylgruppe;

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N:

R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

q ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

r ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

s ist eine ganze Zahl von 1 bis 10;

- und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der 20 Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich = O und R³, R⁴ oder R⁵, R⁶ gleich =O mindestens 2 Köhlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.
- Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der eines, mehrere oder alle der 4. 25 Symbole X, Y, Z und l, m, und n sowie-einer, mehrere oder alle der Substituenten. R¹ bis R¹³ die folgende Bedeutung aufweisen:

R¹ ist eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₁-Alkylgruppe oder eine lineare oder verzweigte C₃-C₂₁-Alkenylgruppe;

R² ist -H:

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; -NR¹⁶R¹⁷; -OR²²; oder 1 Substituenten des Typs -C(O)OH aufweisen können; oder

35

10

15

20

30

35

eines der Substituentenpaare R³, R⁴ und R⁵, R⁶ ist =O;

R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H; -NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; und C₁-C₃-Alkylgruppen, die an einer beliebigen Stelle der Kette 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe -OH; NR¹⁶R¹⁷; oder 1 Substituenten des Typs -C(O)OH; aufweisen können;

R¹¹ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R¹;

R¹² hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R²;

R¹³ hat unabhängig die gleiche Bedeutung wie R³, R⁴, R⁵ oder R⁶;

 R^{16} , R^{17} sind unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C_1 - C_4 -Alkylgruppe;

 R^{22} ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_1 - C_4 -Alkylgruppen und Ethylenoxigruppen -(CH_2 - CH_2 O-)₀;

X und Y bei Formel I und II sind unabhängig voneinander O, S, oder NR²⁴, Z bei Formel II ist N;

R²⁴ ist Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe;

l, m und n sind unabhängig voneinander 0 oder 1;

q ist eine ganze Zahl von 3 bis 8;

und wobei der nicht aus dem Einsatzaldehyd stammende aliphatische Teil der

Verbindungen der Formel I oder II im Fall von X, Y gleich = O und R³, R⁴ oder R⁵,

R⁶ gleich =O mindestens 2 Kohlenstoffatome, in allen anderen Fällen mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen muss.

5. Als Verbindung nach Anspruch 1:

25 2-(1-Ethyl-pentyl)-[1,3]-dioxolan-4-on (1);

3,5-Bis-(1-ethyl-pentyl)-7a-hydroxymethyldihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (2);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(nonyl)dihydrooxazolo[3,4-c]oxazol (3);

2-(1-Ethyl-pentyl)4,4-di(hydroxymethyl)-oxazolidin (4);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-nonyl-oxazolidin (5);

2-(1-Propyl-hexyl)4,4-di(hydroxymethyl)-oxazolidin (6);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(dodecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (7);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(tetradecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (8);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(undecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (9);

7a-Hydroxymethyl-3,5-di(tridecyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (10);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-dodecyl-oxazolidin (11);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-tetradecyl-oxazolidin (12);

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-undecyl-oxazolidin (13);

30

35

4,4-Di(hydroxymethyl)-2-tridecyl-oxazolidin (14);
2-(1-Propylhexyl)-[1,3]-dioxolan-4-on (15)
2-(1-Propylhexenyl)-[1,3]dioxolan-4-on (16)
7a-Hydroxymethyl-3,5-di(1-propylhexenyl)-dihydro-oxazolo[3,4-c]oxazol (17)
4,4-Di(hydroxymethyl)-2-(1-propylhexenyl)-oxazolidin (18)

Gemische aus (7) und (8);

Gemische aus (11) und (12)

Gemische aus (9) und (10);

10 Gemische aus (13) und (14);

Addukte von einer der Substanzen (1) bis (18) mit 3 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten und Gemische davon.

- 6. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Substituent R¹ einen mittleren Verzweigungsgrad von 0 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,6, aufweist.
- 7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in einer an sich bekannten Kondensationsreaktion der jeweilige Aldehyd oder ein Aldehydgemisch und die damit umzusetzende polyfunktionelle Verbindung enthaltend mindestens zwei gleiche oder zwei verschiedene funktionelle Gruppen ausgewählt aus Hydroxyl-, Diol-, Carboxyl- und primären und sekundären Aminofunktionen oder ein Gemisch von polyfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer geeigneten Säure, miteinander umgesetzt werden.
 - 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass an sich bekannte Lewisoder Brönsted-Säuren in flüssiger oder fester Form eingesetzt werden, vorzugsweise Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure-Pyridinium-Salz
 oder saure Ionenaustauscher.
 - 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Aldehyd ein linearer oder verzweigter aliphatischer C₄-C₃₀-Aldehyd, vorzugsweise ein C₆-C₁₈-Aldehyd, mit einem mittleren Verzweigungsgrad von 0 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,6, eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als polyfunktionelle Verbindung eine Verbindung aus den folgenden Gruppen ausgewählt wird:

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Polyole mit mindestens zwei Hydroxylfunktionen, vorzugsweise 2 bis 5 Hydroxylfunktionen, insbesondere 2 bis 4 Hydroxylfunktionen, bei denen neben den Hydroxylfunktionen weitere funktionelle Guppen vorhanden sein können, die ausgewählt sind aus der Gruppe-SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcup_{0}^{0} = 0$$

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Alkanolamine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Hydroxylfunktion, bei denen maximal 4 weitere Hydroxyl- oder Aminofunktionen vorhanden sein können, vorzugsweise genau eine Aminofunktion, und weitere Substituenten vorhanden sein können aus der Gruppe: -SH; -CN; -C(O)OH;, -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc 0 = 0$$

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Thiole mit einer Thiolfunktion und einer Hydroxylfunktion, bei denen vier weitere Hydroxyl- oder Thiolfunktionen vorhanden sein können, vorzugsweise das Thiol genau eine SH-Funktion aufweist und weitere Substituenten vorhanden sein können aus der Gruppe: -OH; -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹⁵R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²-; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc$$
 \bigcirc \bigcirc

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Hydroxycarbonsäuren mit einer Hydroxyl- und einer Carboxylfunktion, bei denen vier weitere Hydroxyl- oder Carboxylfunktionen vorhanden sein können, vorzugsweise das Molekül genau eine Carboxylfunktion aufweist und weitere Substituenten vorhanden sein können aus

10

15

20

25

der Gruppe: -SH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\bigcirc$$
0 = 0

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Diamine mit 2 bis 6 primären oder sekundären Aminofunktionen, vorzugsweise 2 bis 4 primären oder sekundären Aminofunktionen, und weitere Substituenten vorhanden sein können aus der Gruppe: -OH; -SH; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Aminothiole mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Thiolfunktion, vorzugsweise das eingesetzte Aminothiol genau eine primäre oder sekundäre Aminofunktion und genau eine Thiolfunktion aufweist und weitere Substituenten vorhanden sein können aus der Gruppe: -OH; -CN; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃; -SO₃; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\downarrow 0$$
 $= 0$

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Aminosäuren mit mindestens einer primären oder sekundären Aminofunktion und einer Carboxylfunktion, vorzugsweise genau einer primären oder sekundären Aminofunktion;

lineare und verzweigte aliphatische C₃-C₆-Dithiole mit mindestens zwei Thiolfunktionen, vorzugsweise genau zwei Thiolfunktionen, und weitere Substituenten vorhanden sein können aus der Gruppe: -OH; -CN; NR¹⁶R¹⁷; -C(O)OH; -C(O)OR¹⁸; -C(O)NR¹⁹R²⁰; -OSO₃⁻; -SO₃⁻; -OPO₃²⁻; OPO(OR²¹)₂; -OR²²; -C₆H₅, bei dem ein oder mehrere Wasserstoffe durch Substituenten ersetzt sein können; und

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

- Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als 11. Polyol Glycerin, Weinsäure, Weinsäurediethylester, Trimethylolpropan, Fructose, als Alkanolamin Tetrahydroxybutan, Cyclohexandiol, Saccharose, Dipropanolamin, Trimethylolmethylamin, Diethanolamin, Propanolamin, Thiol Mercaptoethanol, Mercapto-Milchsäure, Mercapto-Aminozucker, als 5 Mercaptobernsteinsäure, 3-Mercapto-1,2-Glykolsäure, Thiosalicylsäure, propandiol, Cystein, N-Acetylcystein, 3-Mercaptopropionsäure, Penicillamin, als Weinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Hydroxycarbonsäure Propylendiamin, Diamin Äpfelsäure, Salicylsäure, als Glycerinsäure, Diethylentriamin, Triethylentetramin, N-Aminopropylethylendiamin (N₃-Amin), 10 N,N'-bis(Aminopropyl)-ethylendiamin (N₄Amin), Hydroxyethylethylendiamin, als Aminosäure Tyrosin, Mercaptopropylamin, Cystein, Aminothiol Iminodiessigsäure HN(CH2CO2H)2, Ethylendiamintriessigsäure, Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystein, Glutamin, Glutaminsäure, Glycin, Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, 15 Tryptophan, Tyrosin, Valin, oder N-Phosphonomethylglycin eingesetzt wird.
 - 12. Verwendung einer Substanz nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder eines Gemischs davon als Co-Tensid.
 - 13. Haushaltswaschmittel, Haushaltsreiniger, Körperreinigungsmittel oder Körperpflegemittel enthaltend mindestens eine Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
- 25 14. Waschmittel nach Anspruch 13 in fester, flüssiger, gelförmiger oder pastenförmiger Form, vorzugsweise als Pulver, Kompaktat, Granulat, Tablette oder Gel.
- Waschmittel nach Anspruch 13 oder 14 enthaltend 0,1 bis 40 Gew-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew-%, ganz besonders 1 bis 20 Gew-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Formulierung, mindestens einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
 - 16. Haushaltsreiniger nach Anspruch 13 in flüssiger, gelförmiger oder fester Form, vorzugsweise als Flüssigkeit, Gel, Pulver oder Kompaktat.
- 17. Haushaltsreiniger nach Anspruch 16 in Form eines Handgeschirrspülmittels, maschinellen Geschirrreinigers, Metallentfetters, Glasreinigers, Fußbodenreinigers,

Allzweckreinigers, Hochdruckreinigers, alkalische Reinigers, sauren Reinigers, Spritzentfetters, Molkereireinigers, Polster-, Plastik-, und Badreinigers.

- 18. Haushaltsreiniger nach Anspruch 16 oder 17 enthaltend 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Gesamtformulierung, mindestens einer Substanz nach einem der Patentansprüche 1 bis 5.
- Körperreinigungsmittel oder Körperpflegemittel in Form eines Shampoos, Duschoder Badegels, Dusch- oder Badelotion, eines Lippenstifts, einer kosmetischen Formulierungen mit Pflege- und/oder Konditioniereigenschaften oder eines Stylingprodukts, insbesondere einer Flüssigseife, einer Pflegecreme, eines Haarschaums, Haargels, Haarsprays oder Nachbehandlungsmittels, eines Haarwassers, einer Lotion, Kurspülung, Kurpackung, eines Spitzenfluids, Hair-Repair-Mittels, "Hot Oil Treatments", Haarfestigers, Haarfärbemittels oder Dauerwellmittels.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

| BLACK BORDERS
| IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
| FADED TEXT OR DRAWING
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
| SKEWED/SLANTED IMAGES
| COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
| GRAY SCALE DOCUMENTS
| LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
| REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.